



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000306575 A**(43) Date of publication of application: **02.11.00**

(51) Int. Cl.

H01M 4/08**H01M 6/06****H01M 6/08**(21) Application number: **11116100**(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**(22) Date of filing: **23.04.99**(72) Inventor: **KOBAYASHI KAZUNARI****(54) ALKALINE DRY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE MIXTURE THEREOF**

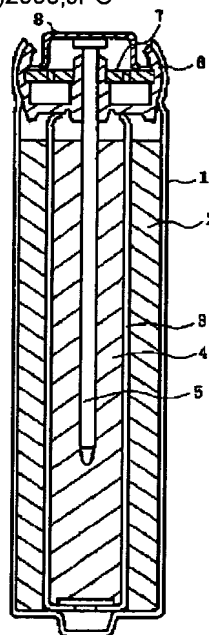
an alkaline dry battery of increased discharge capacitance at low costs.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent formability of a positive electrode mixture from being reduced even if using a conventionally low-cost black lead when decreasing the black lead content in the positive electrode mixture of an alkaline dry battery and increasing discharge capacitance.

SOLUTION: In this manufacturing method, a positive electrode granule mixture is produced wherein a black lead having an average particle diameter of 8-15 μm is used to be added in a positive electrode mixture 2, the ratio of the black lead to a manganese dioxide is to 4.7%-5.8% of black lead (black lead + manganese dioxide) and a moisture content is 3.5%-5.0%. By compressing and shaping the positive electrode granule mixture by a density of 3.15-3.33g/cm³, the positive electrode mixture 2 of an alkaline dry battery is manufactured. Thereby, the positive electrode mixture 2 of excellent formability can be obtained even if a low-content black lead is used. Thus, incorporating the positive electrode mixture 2 in the battery can provide



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-306575

(P2000-306575A)

(43)公開日 平成12年11月2日(2000.11.2)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト*(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/08 | | H 0 1 M 4/08 | F 5 H 0 1 5 |
| 6/06 | | 6/06 | C 5 H 0 2 4 |
| 6/08 | | 6/08 | A |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

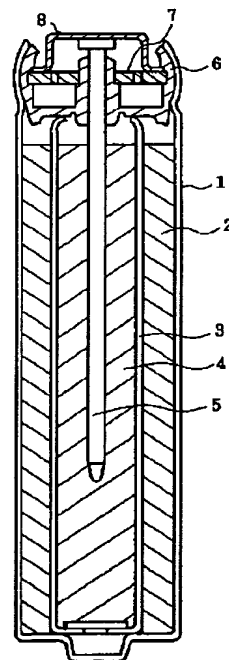
| | | | |
|----------|-----------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願平11-116100 | (71)出願人 | 000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号 |
| (22)出願日 | 平成11年4月23日(1999.4.23) | (72)発明者 | 小林 一成 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100087332 弁理士 猪股 祥晃 (外1名) |
| | | Fターム(参考) | 5H015 AA02 BB05 CC02 HH01 HH08 5H024 AA03 AA14 CC02 CC14 FF09 HH01 HH08 |

(54)【発明の名称】 アルカリ乾電池およびその正極合剤の製造方法

(57)【要約】

【課題】アルカリ乾電池の正極合剤の黒鉛率を低下させて放電容量を増大させる場合に、従来からの安価な黒鉛を使用しても正極合剤の成形性を低下させないようにすること。

【解決手段】正極合剤に添加する黒鉛として平均粒径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛を使用し、これと二酸化マンガンの割合を、黒鉛/黒鉛+二酸化マンガが4.7%~5.8%とし、含有水分率が3.5%~5.0%として正極顆粒合剤を作成し、これを $3.15 \sim 3.33 \text{ g/cm}^3$ の密度で圧縮成形加工することによってアルカリ乾電池の正極合剤を製造することによって、低含有率で黒鉛を使用しても成形性のよい正極合剤を得ることができる。したがってかかる製造法により製造した正極合剤を電池に組み込むことにより、放電容量の増大したアルカリ乾電池を低コストで提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛と二酸化マンガン含有し、黒鉛の含有割合が二酸化マンガンと黒鉛との合計量に対して4.7%～5.8%であり、かつ含有水分率が3.5%～5.0%である正極顆粒合剤を、 $3.15 \sim 3.33 \text{ g/cm}^3$ の密度で圧縮成形加工することを特徴とするアルカリ乾電池の正極合剤の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法によって製造した正極合剤が充填されていることを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項3】 正極合剤中の固形分重量と正極合剤中に含有される水酸化カリウム電解液重量の比が100.0:10.6～100.0:15.9である請求項2記載のアルカリ乾電池。

【請求項4】 正極缶内面の正極合剤と接する部分に黒鉛を主成分とする導電膜が形成され、該導電膜が形成された部分の面積が正極缶内面の正極合剤と接する部分の面積の75～90%であり、正極電気容量と負極電気容量との比が100:105～100:115である請求項2記載のアルカリ乾電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ乾電池の正極合剤の製造方法に関し、さらにその正極合剤を用いたアルカリ乾電池に関する。

【0002】

【従来の技術】アルカリ乾電池は、正極作用物質として二酸化マンガン、負極作用物質として亜鉛を使用しており、正極合剤中には正極作用物質としての二酸化マンガンの他に導電剤としての黒鉛粉末や、電解液、バインダー等が添加されている。近年、アルカリ乾電池の特性を改良する方法としては、主として正極合剤について工夫がなされており、例えば黒鉛率を減らしてその分二酸化マンガンの量を増やし、放電容量を増大させる等の改良がなされている。しかしながら黒鉛は導電性を高める作用の他に二酸化マンガン粒子の結着剤としての作用もあるので、黒鉛率を低下させると正極合剤の成形性を低下させるという問題がある。これに対しては、従来使用してきた黒鉛を膨張化黒鉛に替えるなどの提案がなされている（例えば、特開平9-3517号公報、特開平9-180736号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、膨張化黒鉛は従来からの黒鉛に比べて高価であり、膨張化黒鉛を使うことによって電池製造コストが高くなるという問題がある。本発明は、かかる問題に対処してなされたもので、アルカリ乾電池において、黒鉛率を低下させて放電容量を増大させようとした場合に、高価な膨張化黒鉛を使わずに従来からの黒鉛を使用して、従来と同様に正

極合剤の成形性を維持することができるようにすることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、平均粒径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛と二酸化マンガン含有し、黒鉛の含有割合が二酸化マンガンと黒鉛との合計量に対して4.7%～5.8%であり、かつ含有水分率が3.5%～5.0%である正極顆粒合剤を、 $3.15 \sim 3.33 \text{ g/cm}^3$ の密度で圧縮成形加工することを特徴とするアルカリ乾電池の正極合剤の製造方法に関し、またかかる製造方法により得られた正極合剤を有するアルカリ乾電池に関する。

【0005】上記の製造方法によって製造した正極合剤は、従来から使用されてきた黒鉛を用いしかも低黒鉛率であるにもかかわらず、正極合剤の成形強度が低下しない。したがって本発明によれば、製造コストを低く抑えながら、黒鉛含有率が低く放電容量の大きいアルカリ乾電池を得ることができる。

【0006】黒鉛含有割合が上記範囲以下の場合、それ以外の条件、すなわち正極顆粒合剤の含有水分率および成形圧縮密度がそれぞれ上記範囲内であっても、結着剤としての作用が不十分である。圧縮成形密度が 3.33 g/cm^3 を超える場合は、製造上の負担が大きくなるので好ましくない。また、顆粒合剤の含有水分率が3.5%より低いと、他の条件が上記範囲内であっても成形作業上、割れや欠けが多くなり量産しにくくなり、逆に含有水分率が5%を超えると、圧縮成形合剤を電池内に充填する際に充填浮きが発生し具合が悪い。また、黒鉛の平均粒度が $8 \mu\text{m}$ より小さいと正極合剤の成形強度が不足し、 $15 \mu\text{m}$ より大きいと電池の内部抵抗値が増加して重負荷放電に不利となる。

【0007】上記製造方法により製造した正極合剤を有する本発明のアルカリ乾電池においては、その電池性能を向上させるために、電池形成後の正極合剤中の固形分重量と正極合剤中に含有される水酸化カリウム電解液重量の比が100.0:10.6～100.0:15.9であることが好ましい。水酸化カリウム電解液重量の比が10.6より小さいと、重負荷放電特性の低下を招き、15.9を超えると重負荷放電時の作動電位にふたつきを誘発する。

【0008】なお、上記において正極合剤中の固形分重量とは、電池から取り出された正極合剤から電解液を抽出した後、 105°C で2時間乾燥したものの重量であり、正極合剤中の電解液量とは、電池から取り出された正極合剤重量から上記固形分重量を引いて算出した値である。

【0009】また本発明のアルカリ乾電池においては、正極缶内面の正極合剤と接する部分に黒鉛を主成分とする導電膜が形成され、該導電膜が形成された部分の面積が正極缶内面の正極合剤と接する部分の面積の75～9

0%であり、正極電気容量と負極電気容量との比が100:105~100:115であることが好ましい。電気容量比(負極/正極)が1.05より低いと正極合剤の放電利用率が低く、1.15を超えた場合は負極が過剰になるため過放電状態における負極からのガス発生が多くなり、実用上好ましくない。なお、ここでいう電気容量は、二酸化マンガンの電気化学当量(1電子反応)=3.24g/Ah、負極亜鉛の電気化学当量(2電子反応)=1.22g/Ahより算出した。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の態様を以下に詳細に説明する。図1は本発明の実施例である円筒形アルカリ乾電池LR03の断面図である。図1において、1は集電体を兼ねた正極缶であり、その内面には黒鉛を主成分とした導電膜が、正極合剤と接する部分の面積の約80%塗布されている。正極缶1には以下に説明する正極合剤2が充填されており、その内側にセパレータ3を介してゲル状負極4が充填されている。ゲル状負極4内には真鍮製の負極集電棒5がその上端をゲル状負極4より突出するように挿着されている。負極集電棒5の突出部外周面および正極缶1の上部内周面には、二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガasket6が配設されている。絶縁ガasket6の二重環状部の間にはリング状の金属板7が配設され、金属板7には負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板8が集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、正極缶1の開口縁を内方に屈曲させることにより、絶縁ガasket6および金属封口板8で正極缶1を密封口している。

【0011】上記において、正極合剤は次のようにして製造した。平均粒径が8 μ mでXRD(CuK α)によるd002のLcが580Åの黒鉛を用い、この黒鉛の含有率(黒鉛/二酸化マンガン+黒鉛)、正極顆粒合剤の含有水分率、正極顆粒合剤を成形する時の成形圧縮密度、をそれぞれ下記の表1~2に記載する値にして正極合剤を製造した。これらを表1~2に示すように実施例1~8とした。

【0012】次に表3に示すように、本発明と同様に低*

*黒鉛率の黒鉛を用いているが、含有水分率が従来並みに低い正極顆粒合剤を成形し、正極合剤を作製した。これらを従来例1~4とした。また黒鉛率を高くした正極合剤を従来例5とした。

【0013】また、比較例としては、表4~5に示すように、黒鉛の比率、正極顆粒合剤の含有水分率、正極顆粒合剤を成形する時の成形圧縮密度、をそれぞれ表中に示すような値にして正極合剤を製造し、比較例1~8とした。

10 【0014】以上の実施例、従来例、比較例について、下記に示すように合剤の成形強度の評価を行った。結果をそれぞれ表1~5に示す。なお、黒鉛の平均粒径の測定は、レーザー回折法によった。また、正極顆粒合剤の水分率の測定は、KETT ELECTRIC LABORATORY社製 MOISTURE DETERMINATIONBALANCE FD-600にて試料10gで180℃15分で行った。

【0015】(評価)

(1) 合剤の成形強度の測定

上記で成形した各正極合剤について、以下のように成形強度の測定を行った。成型後の正極合剤を正極缶に挿入して、挿入時の割れの有無を調べ、これを成形強度の定性的評価とした。またこれとは別に成形強度(g)を次のような方法で機械的に測定した。すなわち、(株)サン科学製レオメーターCR-200Dにて径25mmの圧縮・弾性用感圧軸を用い、モード4、スピード4mm/minにて成形合剤の側面9.80mmの成形強度(g)を測定した。この測定は、中空円筒状の試料をn=10で調査し、最低強度値を表中に示した。

30 【0016】なお、表中、定性的判定における○は割れ・欠けなどの問題がなく良好であることを示し、△は割れ・欠けなどの問題はないが、充填時に浮きが発生し量産化に問題があることを示し、×は成形合剤を正極缶に挿入した際に割れ・欠けなどの問題があり量産化に問題が多いことを示している。

【0017】

【表1】

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| 負極電気容量/正極電気容量 | 1.15 | | | |
| 黒鉛率% | 4.7 | | | |
| 顆粒合剤中の含有水分率% | 3.5 | | 5.0 | |
| 合剤成形密度g/cc | 3.15 | 3.33 | 3.15 | 3.33 |
| 成形合剤強度の定性的判定 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 成形合剤強度g | 220 | 250 | 260 | 290 |
| No. | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |

【0018】

【表2】

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 負極電気容量／正極電気容量 | 1. 15 | | | |
| 黒鉛率% | 5. 8 | | | |
| 顆粒合剤中の含有水分率% | 3. 5 | | 5. 0 | |
| 合剤成形密度 g/cc | 3. 15 | 3. 33 | 3. 15 | 3. 33 |
| 成形合剤強度の定性的判定 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 成形合剤強度 g | 250 | 330 | 320 | 360 |
| No. | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |

【0019】

* * 【表 3】

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 負極電気容量／正極電気容量 | 1. 15 | | | | |
| 黒鉛率% | 4. 7 | | 5. 8 | | 10. 1 |
| 顆粒合剤中の含有水分率% | 3. 1 | | 3. 0 | | 3. 1 |
| 合剤成形密度 g/cc | 3. 17 | 3. 36 | 3. 31 | 3. 37 | 3. 10 |
| 成形合剤強度の定性的判定 | × | × | × | × | ○ |
| 成形合剤強度 g | 120 | 150 | 140 | 170 | 220 |
| No. | 従来例 1 | 従来例 2 | 従来例 3 | 従来例 4 | 従来例 5 |

【0020】

※ ※ 【表 4】

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 負極電気容量／正極電気容量 | 1. 15 | | | |
| 黒鉛率% | 4. 4 | | | |
| 顆粒合剤中の含有水分率% | 3. 5 | | 5. 0 | |
| 合剤成形密度 g/cc | 3. 15 | 3. 36 | 3. 15 | 3. 33 |
| 成形合剤強度の定性的判定 | × | × | × | × |
| 成形合剤強度 g | 110 | 130 | 150 | 170 |
| No. | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |

【0021】

★ ★ 【表 5】

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 負極電気容量／正極電気容量 | 1. 15 | | | |
| 黒鉛率% | 4. 7 | | 5. 8 | |
| 顆粒合剤中の含有水分率% | 5. 2 | | 5. 3 | |
| 合剤成形密度 g/cc | 3. 15 | 3. 33 | 3. 14 | 3. 33 |
| 成形合剤強度の定性的判定 | △ | △ | △ | △ |
| 成形合剤強度 g | 330 | 350 | 370 | 420 |
| No. | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |

【0022】上記の結果から明らかなように、本発明の正極合剤では成形合剤強度の定性的判定ではいずれも良好な結果が得られ、また強度測定値も大であったが、これと同じ黒鉛添加率で顆粒合剤中の含有水分率を従来どおりとした従来例では、定性的判定はいずれも×であり、強度測定値も低く、実用化できないことがわかる。従来例で良好な結果が得られたのは、黒鉛添加率を高く

した従来例 5 のみであった。

【0023】また、比較例 1～4 では顆粒合剤中の含有水分率および成形密度を本発明と同じ範囲としたが、黒鉛添加率が低いために良好な成形強度が得られていないことがわかる。さらに比較例 5～8 では、顆粒合剤中の含有水分率が高すぎるために良好な成形強度が得られていないことがわかる。

【0024】次に、本発明の正極合剤を組み込んだ本発明のアルカリ乾電池について電池の性能を調べた。正極合剤の黒鉛添加率を4.7%および5.8%とした場合のそれぞれについて、正極合剤中の固形分重量と正極合剤に含まれる水酸化カリウム電解液重量の比（固形分重量を100とした時の水酸化カリウム電解液重量）を表に示すような値とし、(2)電池の重負荷連続放電性能、および(3)電池からのガス発生、を調べた。また、従来例として黒鉛添加率を10.1%とした場合についても同様に試験した。その結果を表6および表7に示す。なお、評価は以下のようにして行った。

【0025】(2)電池の重負荷連続放電性能評価

*

| 負極電気容量/正極電気容量 | 1.15 | | 1.15 | | 1.15 | | 1.15 | | 1.15 |
|---------------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 黒鉛率% | 4.7 | | 5.8 | | 4.7 | | 5.8 | | 10.1 |
| 電解液重量比 | 10.6 | 15.9 | 10.4 | 16.1 | 9.8 | 18.2 | 9.2 | 17.9 | 14.2 |
| (2)重負荷連続放電性能 | 46.3 | 54.5 | 45.7 | 52.6* | 39.7 | 57.6* | 38.6 | 53.1* | 43.8 |

* 初期作動電位が不安定

【0028】

※20※【表7】

| 黒鉛率% | 5.8 | | | 5.8 | | 10.1 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| 電解液重量比 | 14.8 | | | 14.8 | | 14.2 |
| 負極電気容量/正極電気容量 | 1.15 | 1.10 | 1.05 | 1.20 | 1.00 | 1.15 |
| (2)重負荷連続放電性能 | 51.9 | 50.7 | 50.2 | 54.7 | 41.2 | 43.8 |
| ガス発生量 (ml) | 0.7 | 0.4 | 0.3 | 2.5 | 0.2 | 0.7 |

【0029】上記表6に示されるように、電解液重量比が15.9を超えると、重負荷放電特性は向上するが、放電初期の作動電位にふらつきを生じ、実用上好ましくない。何故ふらつきが生じるかは明らかではないが、電解液の割合が一定以上になるとゲル状負極中の亜鉛合金の粒間や負極集電棒との接触が一部悪化することが原因ではないかと考えられる。また、この比が10.6より小さいと重負荷放電特性が低下する。また、表7から、電気容量比（負極/正極）が1.15を超えるとガス発生量が多くなる。

【0030】

* 作製した電池を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で7日間静置後、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で500mA定電流連続放電を行ない、0.90Vまでの持続時間を調査した。いずれも $n=9$ で調査した。

【0026】(3)電池からのガス発生量調査

作製した電池を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で7日間静置後、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で 20Ω 連続68時間放電させた時の電池からのガス発生量を調査した。いずれも $n=6$ で調査し、最大発生量を表中に記した。

【0027】

【表6】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば従来からの低コストの黒鉛を低添加率で使用しても成型性のよい正極合剤を得ることができ、その結果、低コストで放電容量の増大したアルカリ乾電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるアルカリ乾電池の断面図。

【符号の説明】

1…正極缶、2…正極合剤、3…セパレータ、4…負極ゲル、5…負極集電棒、6…絶縁ガasket、7…金属板、8…金属封口板。

【図1】

